

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219646

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.

C07C 29/48
B01J 27/13
C07C 35/37
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-022198

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 29.01.1999

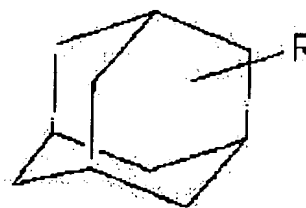
(72)Inventor : TSUNODA MINORU
OKAMOTO TAKANOBU
ONOZAWA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF ADAMANTANOLS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To selectively produce adamantanols useful for highly functional polymer for an optical fiber or the like, or the like from adamantanes in high selectivity by hydroxylating the adamantanes in a specific solvent.

SOLUTION: (A) Adamantanes are reacted by using (B) a ruthenium compound and (C) hypochlorous acid or a salt thereof preferably in two phase system of water and an organic solvent. Preferably, the organic solvent is halogenated alkyls, halogenated aryls or hydrocarbons, especially 1,2- dichloroethane or ethyl acetate, and the component B is ruthenium metal, ruthenium dioxide, ruthenium hydroxide, ruthenium chloride, ruthenium bromide, ruthenium iodide, ruthenium sulfate, ruthenium tetroxide or a hydrate thereof. For example, a compound of the formula (R is an alkyl, an aryl or the like) is used as the component A, and the reaction is carried out at 10-100° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219646

(P2000-219646A)

(43) 公開日 平成12年 8 月 8 日 (2000. 8. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 7 C 29/48		C 0 7 C 29/48	4 H 0 0 6
B 0 1 J 27/13		B 0 1 J 27/13	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 35/37		C 0 7 C 35/37	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-22198

(22) 出願日 平成11年 1 月 29 日 (1999. 1. 29)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 角田 稔

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岡本 隆伸

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小野澤 隆

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アダマンタノール類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アダマンタン類からアダマンタノール類を選択
的かつ高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 アダマンタン類をルテニウム化合物と次亜
塩素酸又はその塩とにより反応させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アダマンタン類をルテニウム化合物と次亜塩素酸又はその塩とにより反応させることを特徴とするアダマンタノール類の製造方法。

【請求項 2】 アダマンタン類を水／有機溶媒 2 相系中で反応させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 有機溶媒がハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アリール類、エステル類又は炭化水素類である請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 有機溶媒が 1, 2-ジクロロエタン又は酢酸エチルである請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 ルテニウム化合物がルテニウム金属、二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硫酸ルテニウム、四酸化ルテニウム、又はそれらの水和物である請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ファイバーなどの高機能性ポリマー、合成潤滑油や可塑剤などの原料、あるいは医農薬をはじめとする有機薬品の中間体として有用なアダマンタノール類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アダマンタンポリオール類の製造方法として、特開平 2-104553 号公報には、クロム酸を用いる方法が開示されている。特開平 3-118342 号公報及び特許第 2678784 号公報には、アダマンタンのプロム体を加水分解する方法が開示されている。特開平 8-38909 号公報、特開平 9-327626 号公報及び特開平 10-286467 号公報には、イミド化合物を触媒として、基質を酸素酸化する方法が開示されている。特開平 9-87216 号公報には、金属ポリフィリン誘導体を触媒に用いて基質を空気酸化する方法が開示されている。特開平 5-51334 号公報には、ルテニウム触媒と過酸を用いる方法が開示されている。J. Am. Chem. Soc., 111, 6749(1989). には、ジオキシラン誘導体を用いた方法が提案されている。しかし、いずれの方法も反応が複雑な場合や収率が低い等の問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アダマンタン類からアダマンタノール類を選択的かつ高収率で製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題点について鋭意検討した結果、アダマンタン類を特定の溶媒中で、ルテニウム化合物を触媒として水酸化することにより、アダマンタノール類が選択的かつ高収率で得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、アダマンタン類をル

2

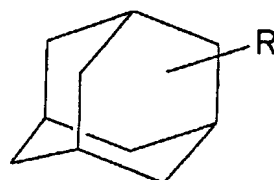
テニウム化合物と次亜塩素酸又はその塩とにより反応させることを特徴とするアダマンタノール類の製造方法に関するものである。さらには、アダマンタン類を水／有機溶媒 2 相系中で反応させるアダマンタノール類の製造方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において原料として用いられるアダマンタン類は、下記一般式で表されるものである。

【0007】

【化 1】



(式中、置換基 R は、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基またはハロゲン基を示しており、置換基の数及びその位置は限定されない。)

【0008】ここでアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル基などの炭素数 1-10 アルキル基、好ましくは炭素数 1-6 アルキル基、特に炭素数 1-4 アルキル基が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル基、ナフチル基等が含まれ、シクロアルキル基には、例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル基等が含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ基等の炭素数 1-10 アルコキシ基が含まれる。アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ基などが含まれる。アシルオキシ基には、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ基などの炭素数 2-6 アシルオキシ基などが含まれる。ハロゲン基には、例えば、クロル基、ブロム基、ヨード基などが含まれる。

【0009】本発明のアダマンタノール類は、アダマンタノール、アダマンタンジオール、アダマンタントリオール、アダマンタンテトラオール等が含まれる。例えば、1-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール等が挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0010】本発明では、ルテニウム化合物と次亜塩素酸ナトリウムで生成させた高酸化状態のルテニウム化合物により、アダマンタンを水酸化させる。本発明のルテニウム化合物は、例えばルテニウム金属、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硫酸ルテニウムまたはそれらの水和物等を単独または混合物で用いることができる。これらルテニウム化合物は、原料と

して用いるアダマンタン1モルに対して0.001~2.00モル、好ましくは0.01~0.40の割合で使用する。使用量がこの範囲より少なければ反応速度が低下し、多ければ高価なルテニウム化合物を多量に使用することになり、共に工業的見地から好ましくない。

【0011】本発明の次亜塩素酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられるが入手の容易さ、価格などから次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、0.01~2.00mmol/g、好ましくは0.07~0.8mmol/gの濃度に調整して使用する。次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度はアダマンタノール類の選択率に大きな影響を与える。次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度がこの範囲より低いと水相の量が多くなり、アダマンタンジオールを取り出す際の濃縮に負担をかけると共に触媒がより多く水相に移るため、触媒回収および再生に費用がかさんでしまう。一方、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度がこの範囲より高いと生成したアダマンタンジオールが水相で飽和し、有機相での濃度上昇による副反応の増加および固体の析出が起こり、反応操作上問題となる。なお、次亜塩素酸の代わりに過酢酸、過ヨウ素酸、もしくは臭素酸またはそれらの塩等を用いることもできる。

【0012】本発明の方法において、次亜塩素酸ナトリウムの添加量はアダマンタン類1モルに対し、0.5~3.0モル、好ましくは1.0~2.5モルの範囲である。次亜塩素酸ナトリウムの添加量がこの範囲より多い場合は、消費されたアダマンタンに対するアダマンタノール類の選択率は大きく低下し、一方この範囲より少ない場合は未反応の基質が大量に残り、非効率である。次亜塩素酸ナトリウムの添加は、一時的に添加しても連続的に添加してもよい。

【0013】反応装置には、次亜塩素酸ナトリウム溶液の滴下を制御するためにpHコントローラが必要である。pHによる次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加速度の制御を行わず一定速度で次亜塩素酸ナトリウム溶液を滴下すると、反応後半で水相中の次亜塩素酸濃度が高くなるため副反応が高頻度で起こり、水相中のアダマンタンジオールが減少してしまうことになる。

【0014】反応液のpHは、アダマンタン類とルテニウム化合物のモル比などの反応条件によって最適値が異なる。例えば、アダマンタン100gに対し塩化ルテニウム15gを使用する場合はpH3付近が最も適しており、アダマンタン100gに対し塩化ルテニウム5gを使用する場合はpH7付近が最も適している。各々の反応条件における最適値より高いpHで反応させると副反応によってアダマンタンジオール生成量が減少し、最適値より低いpHで反応させると十分な量の次亜塩素酸が添加されないため、高酸化状態のルテニウム化合物が生成し難くなり反応速度が低下する。触媒を上記記載の好ましい量で使用した場合、pH最適値は、0.1~11

の範囲になる。

【0015】本発明において使用する有機溶媒としては、水との相溶性が低く、高酸化状態のルテニウムの溶解性が高く、本発明の反応に対し不活性な溶媒を選択する。相溶性が高いと溶媒回収コストが上昇し、高酸化状態のルテニウムの溶解性が低いと反応が進行しにくくなる。そのような有機溶媒の例としては、ハロゲン化アルキル類〔例えばジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、1,6-ジクロロヘキサンなど〕、エステル類〔例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなど〕、ハロゲン化アリール類〔例えばヘキサクロロベンゼン、1,1,1-三フッ化トルエンなど〕、炭化水素〔例えばヘキサン、ヘプタン、オクタンなど〕の溶媒を挙げることができる。この中で1,2-ジクロロエタン、酢酸エチルが好ましい。これらの溶媒は、単独でも2種以上の溶媒を混合した系でも使用できる。溶媒は、原料として用いるアダマンタン1重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部の割合で使用する。

【0016】本発明の方法において適用する温度は、10~100℃、好ましくは40~70℃の範囲である。反応温度がこの範囲よりも低い場合は反応速度が著しく低下し、またこの範囲よりも高い場合は、次亜塩素酸ナトリウムの分解や副反応の増加による選択率の低下が起こり、いずれも不利になる場合が多い。本反応では、発熱反応であるため冷却により反応温度を一定に保つことができる反応装置を用いることが望ましい。反応は、バッチ式、連続式いずれによっても行うことができる。

【0017】本発明では、反応終了時に水相と有機溶媒相を分離する際、次亜塩素酸ナトリウムを残留させることで水相中の触媒濃度を最小限にすることができる。触媒を多く含む有機溶媒はそのまま次の反応に使用することもできるし、触媒を回収して再使用することもできる。水相中に微量含まれる触媒は、反応溶媒に使用可能な有機溶媒により抽出除去する。このとき、水相中に含まれるアダマンタノールが同時に除かれる。そして、残った水相を濃縮し、粗製アダマンタンジオールが得られる。

【0018】本発明で製造されるアダマンタノール類の中で、アダマンタノールは水と比較して有機溶媒への溶解度が高いのに対し、アダマンタンジオール等2つ以上の水酸基を持つアダマンタノールは有機溶媒と比較して水への溶解度が高い。これら溶解度の違いを利用し、反応系中でアダマンタノールとアダマンタンジオールを含むポリオールを分離できる。アダマンタンが水酸化されてアダマンタノールとなってもほとんどが有機相に存在するが、アダマンタノールがさらに水酸化されてアダマンタンジオールとなると水相に移動する。触媒として作用する高酸化状態のルテニウムは、有機溶媒と親和性が

高く、大部分が有機相により多く存在するため、水相に移動したアダマンタンジオールは触媒のさらなる酸化を受けにくくなり、3つ以上の水酸基を持つ化合物は極少量としか生成しない。従って、本発明による方法ではアダマンタンジオールを高い選択率で合成することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0020】実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート冷却器、pH電極をつけた200ml容量の5つ口フラスコにアダマンタン5.1g (37.5mmol)、1,2-ジクロロエタン95.7g、塩化ルテニウム・n水和物0.78g、水10.5gを仕込み、50℃に加熱した。反応液のpHが3を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液を100g (0.75mmol/g)滴下した。滴下には160分を要した。分液ロートで水相とジクロロエタン相を分離し、ガスクロマトグラフィーで各相を分析した結果、水相中に1-アダマンタノール0.03g、1,3-アダマンタンジオール2.25g、ジクロロエタン相中に1-アダマンタノール2.47g、1,3-アダマンタンジオール0.52g、2-アダマンタノン0.14gが含まれていた。アダマンタンの転化率は100%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は44%、1,3-アダマンタンジオール選択率は44%であった。

【0021】実施例2

実施例1と同様に反応を開始し、反応液のpHが7を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液100g (0.75mmol/g)を160分かけて滴下した。反応終了後、水相中に1-アダマンタノール0.03g、1,3-アダマンタンジオール1.36g、ジクロロエタン相中に1-アダマンタノール2.01g、1,3-アダマンタンジオール0.43g、2-アダマンタノン0.15gが含まれていた。アダマンタンの転化率は100%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は36%、1,3-アダマンタンジオール選択率は28%であった。

【0022】実施例3

反応中の温度を40℃とする以外は実施例1と同様に反応を開始し、反応液のpHが3を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液100g (0.75mmol/g)を242分かけて滴下した。反応終了後、水相中に1-アダマンタノール0.04g、1,3-アダマンタンジオール1.38g、ジクロロエタン相中に1-アダマンタノール2.95g、1,3-アダマンタンジオール0.40g、2-アダマンタノン0.15gが含まれていた。アダマンタンの転化率は100

%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は53%、1,3-アダマンタンジオール選択率は29%であった。

【0023】実施例4

滴下する次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を1.79mmol/gとした以外は実施例1と同様の反応条件とし、反応液のpHが3を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液41.9gを100分かけて滴下した。反応中に、1,3-アダマンタンジオールと10 思われる白色固体が析出した。反応終了後、水相中に1-アダマンタノール0.02g、1,3-アダマンタンジオール0.83g、ジクロロエタン相中に1-アダマンタノール3.58g、1,3-アダマンタンジオール0.67g、2-アダマンタノン0.17gが含まれていた。アダマンタンの転化率は100%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は64%、1,3-アダマンタンジオール選択率は24%であった。

【0024】実施例5

1,2-ジクロロエタン33.4g、塩化ルテニウム・n水和物0.26g、水3.2gとした以外は実施例1と同様の反応条件とし、反応液のpHが7を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液100g (0.75mmol/g)を176分かけて滴下した。反応終了後、水相中に1-アダマンタノール0.07g、1,3-アダマンタンジオール2.30g、ジクロロエタン相中に1-アダマンタノール2.52g、1,3-アダマンタンジオール0.67g、2-アダマンタノン0.35gが含まれていた。アダマンタンの転化率は100%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール30 選択率は45%、1,3-アダマンタンジオール選択率は43%であった。

【0025】実施例6

攪拌機、温度計、ジムロート冷却器、pH電極をつけた2L容量のセパラブルフラスコにアダマンタン68.6g (503mmol)、酢酸エチル800ml、塩化ルテニウム・n水和物10.5g、水70.9gを仕込み、50℃に加熱した。反応液のpHが3を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液を1088.1g (0.96mmol/g)滴下した。滴下には40 90分を要した。分液ロートで水相と酢酸エチル相を分離し、ガスクロマトグラフィーで各層を分析した結果、水相中に1-アダマンタノール0.5g、1,3-アダマンタンジオール22.8g、酢酸エチル相中にアダマンタン2.1g、1-アダマンタノール25.6g、1,3-アダマンタンジオール22.3g、2-アダマンタノン3.1gが含まれていた。アダマンタンの転化率は97%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は35%、1,3-アダマンタンジオール選択率は55%であった。

【0026】実施例7

1, 4-ジクロロブタン29.8g、塩化ルテニウム・n水和物0.14g、水3.0g、反応温度を70℃とした以外は実施例1と同様の反応条件とし、反応液のpHが7を越えないように調節しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液を203.3g(0.37mmol/g)滴下した。滴下には125分を要した。反応終了後、水相中に1-アダマンタノール0.23g、1, 3-アダマンタンジオール2.74g、ジクロロブタン相中に1-アダマンタノール2.22g、1, 3-アダマンタンジオ*

*ール0.12g、2-アダマンタノン0.26gが含まれていた。アダマンタンの転化率は99.4%、アダマンタン基準の1-アダマンタノール選択率は43%、1, 3-アダマンタンジオール選択率は46%であった。

【0027】

【発明の効果】本発明により、アダマンタノール類を選択的かつ高収率で製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 BA23 BA29 BA30
BA36 BA37 BB10 BB11 BB12
BB17 BB31 BE05 BJ30 BN20
FC36 FE12
4H039 CA60 CC30